

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2000-82471  
(P2000-82471A)

(43)公開日 平成12年3月21日(2000.3.21)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
H 0 1 M	4/62	H 0 1 M 4/62	Z 5 H 0 0 3
	2/16	2/16	Z 5 H 0 1 4
	4/02	4/02	B 5 H 0 1 7
	4/64	4/64	A 5 H 0 2 1
	10/40	10/40	Z 5 H 0 2 9
審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 7 頁)			

(21)出願番号 特願平10-249578

(22)出願日 平成10年9月3日(1998.9.3)

(71)出願人 000001203

新神戸電機株式会社

東京都中央区日本橋本町2丁目8番7号

(72)発明者 浦岡 靖

東京都中央区日本橋本町2丁目8番7号

新神戸電機株式会社内

(72)発明者 ▲高▼塚 祐一

東京都中央区日本橋本町2丁目8番7号

新神戸電機株式会社内

(74)代理人 100073450

弁理士 松本 英俊 (外1名)

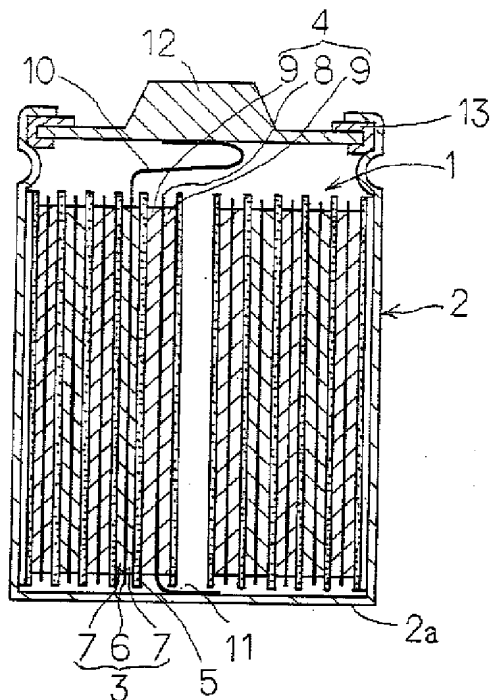
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウムイオン二次電池及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 極材層内部の電解液の濡れ性を十分に高めて、電池の高率放電特性及び寿命サイクル数を高められるリチウムイオン二次電池を得る。

【解決手段】 リチウム含有複酸化物と有機溶媒とを含有する正極材スラリーを正極集電体6上に塗布した後、乾燥工程及びプレス加工を経て正極板3を作る。炭素材と有機溶媒とを含有する負極材スラリーを負極集電体8上に塗布した後、乾燥工程及びプレス加工を経て負極板4を作る。正極板3と負極板4とをセパレータ5を介して積層して極板群1を作り、極板群1に非水電解質を含浸させる。正極材スラリー、負極材スラリー及び非水電解質の少なくとも一つにカルボン酸塩型界面活性剤等の両性界面活性剤を添加する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウム含有複酸化物を主成分とする正極材層と、リチウムイオンを吸蔵、放出する物質を主成分とする負極材層とがリチウム塩を含有する非水電解質層を介して積層されてなるリチウムイオン二次電池において、前記正極材層、前記負極材層及び前記非水電解質層の少なくとも一つに両性界面活性剤が含まれていることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【請求項2】 前記両性界面活性剤は、カルボン酸塩型界面活性剤であることを特徴とする請求項1に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項3】 リチウム含有複酸化物を主成分とする正極材層と、リチウムイオンを吸蔵、放出する物質を主成分とする負極材層とがリチウム塩を含有する非水電解質層を介して積層されてなるリチウムイオン二次電池において、前記リチウム含有複酸化物に対して0.01～0.2重量%のカルボン酸塩型界面活性剤が前記正極材層に含まれていることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【請求項4】 リチウム含有複酸化物を主成分とする正極材層と、リチウムイオンを吸蔵、放出する炭素材を主成分とする負極材層とがリチウム塩を含有する非水電解質層を介して積層されてなるリチウムイオン二次電池において、前記炭素材に対して0.01～0.2重量%のカルボン酸塩型界面活性剤が前記負極材層に含まれていることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【請求項5】 リチウム含有複酸化物を主成分とする正極材層と、リチウムイオンを吸蔵、放出する炭素材を主成分とする負極材層とがリチウム塩を含有する非水電解質層を介して積層されてなるリチウムイオン二次電池において、前記リチウム塩に対して0.01～0.2重量%のカルボン酸塩型界面活性剤が前記非水電解質層に含まれていることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【請求項6】 リチウム含有複酸化物と有機溶媒とを含有する正極材スラリーを正極集電体上に塗布した後、乾燥工程及びプレス加工を経て正極剤層を備えた正極板を作り、リチウムイオンを吸蔵、放出する物質と有機溶媒とを含有する負極材スラリーを負極集電体上に塗布した後、乾燥工程及びプレス加工を経て負極材層を備えた負極板を作り、前記正極板と前記負極板とをセパレータを介して積層して極板群を作り、前記極板群に非水電解質を含浸させてリチウムイオン二次電池を製造する方法において、前記正極材スラリー、負極材スラリー及び非水電解質の少なくとも一つに両性界面活性剤を添加することを特徴

とするリチウムイオン二次電池の製造方法。

【請求項7】 前記両性界面活性剤としてカルボン酸塩型両性界面活性剤を用いることを特徴とする請求項6に記載のリチウムイオン二次電池の製造方法。

【請求項8】 リチウム含有複酸化物と有機溶媒と導電粉末とを含有する正極材スラリーを正極集電体上に塗布した後、乾燥工程及びプレス加工を経て正極剤層を備えた正極板を作るリチウムイオン二次電池用正極板の製造方法において、

前記正極材スラリーに両性界面活性剤を添加することを特徴とするリチウムイオン二次電池用正極板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウムイオン二次電池及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】一般に、リチウムイオン二次電池は、リチウム含有複酸化物からなる正極材層と、リチウムイオンを吸蔵、放出する炭素材からなる負極材層とが非水電解質層を介して積層されて構成されている。このリチウムイオン二次電池は、次のようにして製造する。まず、リチウム含有複酸化物からなる正極材とバインダとN-メチル-2-ピロリドン(NMP)等からなる有機溶媒とを混練して正極材スラリーを作る。そして、この正極材スラリーを正極集電体上に塗布した後、乾燥工程及びプレス加工を経て正極剤層を備えた正極板を作る。また、リチウムイオンを吸蔵、放出する炭素材からなる負極材とバインダとNMP等からなる有機溶媒とを混練して負極材スラリーを作る。そして、この負極材スラリーを負極集電体上に塗布した後、乾燥工程及びプレス加工を経て負極材層を備えた負極板を作る。次に、正極板と負極板とをセパレータを介して積層して極板群を作り、この極板群を電槽に入れる。そして、この極板群に炭酸エステル等の有機溶媒に六フッ化燐酸リチウム等のリチウム塩を溶解した非水電解質を含浸させて電池を完成する。リチウムイオン二次電池は、高エネルギー密度を有しており、自己放電が小さいため、小形化、軽量化された電子機器のポータブル電源として広く用いられている。しかしながら、このリチウムイオン二次電池では、正極材スラリー及び負極材スラリーを作る際に正極材及び負極材の有機溶媒中への分散性が悪いという問題がある。また、非水電解質の正極材層及び負極材層に対するぬれ性が悪いという問題がある。特に、極板製造時に、極板を厚み方向にロールプレス機で圧縮成形する場合には、濡れ性の低下が著しい。そこで、濡れ性改善のために特開平9-306501号公報に示されるように、正極材層及び負極材層の少なくとも一方にオレイン酸アミドからなるカチオン界面活性剤を添加することが提案された。オレイン酸アミドを添加すると、オレイン酸アミ

ドが極板内部の空隙内及び極板表面に溶出して、極板全体の濡れ性が高くなる。

#### 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、このように正極材層及び負極材層の少なくとも一方にオレイン酸アミドを添加しても、極板内部の電解液の濡れ性を高めることには限界があり、電池の高率放電特性及び寿命サイクル数を大幅に高めることができなかった。特に、正極材スラリーは、アルカリ性を示すため、オレイン酸アミドのようなカチオン界面活性剤を入れても、正極材の有機溶媒中への分散性を高めることはできなかった。

【0004】本発明の目的は、極材層内部の電解液の濡れ性を十分に高めて、電池の高率放電特性及び寿命サイクル数を高めることができるリチウムイオン二次電池及びその製造方法を提供することにある。

【0005】本発明の他の目的は、上記目的に加えて、正極材スラリーを作る際の正極材の有機溶媒中への分散性を高めることができるリチウムイオン二次電池の製造方法を提供することにある。

#### 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、リチウム含有複酸化物を主成分とする正極材層と、リチウムイオンを吸蔵、放出する物質を主成分とする負極材層とが非水電解質層を介して積層されてなるリチウムイオン二次電池を改良の対象にする。そして、本発明では、正極材層、負極材層及び非水電解質層の少なくとも一つに両性界面活性剤を含有させる。ここでいう両性界面活性剤とは、アニオン界面活性剤とカチオン界面活性剤の両方の性質を備えた界面活性剤である。両性界面活性剤は、従来のオレイン酸アミド等のカチオン界面活性剤に比べて、極板内部への電解液の濡れ性を高めることができる。そのため、カチオン界面活性剤を用いる場合よりもリチウムイオン二次電池の高率放電特性及び寿命サイクル数を高められる。

【0007】両性界面活性剤としては、カルボン酸塩型、硫酸エステル塩型、スルホン酸塩型、リン酸エステル塩型等がある。特にカルボン酸塩型両性界面活性剤は、多く市販されており、他のものに比べて合成が容易にできるという利点がある。カルボン酸塩型両性界面活性剤としては、カチオン部分がアミン塩であるアミン型、またはカチオン部分が第4級アンモニウム塩であるベタイン型を用いることができる。

【0008】また、正極材として用いるリチウム含有複酸化物としては、リチウムと遷移金属と含む酸化物を用いることができる。遷移金属としては、Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Mo, W, Cuから選ばれる少なくとも一種を採用できる。

【0009】また、負極材として用いる物質としては、黒鉛としては鱗片状天然黒鉛、メソフェーズピッチ系黒鉛、塊状人造黒鉛等を用いることができる。また、非晶

質炭素材としては、メソカーボンマイクロビーズ、フルフリルアルコール樹脂焼成体等を用いることができる。

【0010】また、非水電解質としては、リチウム塩からなる電解質を有機溶媒に溶解したものが用いられる。有機溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、1, 2-ジメキシエタン、1, 2-ジエキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジエチルカーボネート、γ-ブチラクトン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、スルホラン、アセトニトリル等から選ばれるもの、またはこれらを混合したものを用いることができる。また、リチウム塩としては、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 等を用いることができる。

【0011】カルボン酸塩型両性界面活性剤を正極材層に含有させる場合は、正極材層のリチウム含有複酸化物に対して0.01~0.2重量%含有させるのが好ましい。0.01重量%を下回ると、正極板内部への電解液の濡れ性が不十分になり、容量を高めることができない。また、0.2重量%を上回ると、正極材の充填量が低下して容量が低下する問題がある。

【0012】また、カルボン酸塩型両性界面活性剤を負極材層に含有させる場合は、負極材層の炭素材に対して0.01~0.2重量%含有させるのが好ましい。0.01重量%を下回ると、負極板内部への電解液の濡れ性が不十分になり、容量を高めることができない。また、0.2重量%を上回ると、正極材の充填量が低下して容量が低下する問題がある。

【0013】また、カルボン酸塩型両性界面活性剤を非水電解質層に含有させる場合は、非水電解質層のリチウム塩に対して0.01~0.2重量%含有させるのが好ましい。0.01重量%を下回ると、正極板及び負極板内部への電解液の濡れ性が不十分になり、容量を高めることができない。また、0.2重量%を上回ると、非水電解質層のリチウム伝導性が低下して容量が低下する問題がある。

【0014】本発明のリチウムイオン二次電池を製造するには、まず、リチウム含有複酸化物と有機溶媒とを含有する正極材スラリーを正極集電体上に塗布した後、乾燥工程及びプレス加工を経て正極剤層を備えた正極板を作る。また、リチウムイオンを吸蔵、放出する炭素材と有機溶媒とを含有する負極材スラリーを負極集電体上に塗布した後、乾燥工程及びプレス加工を経て負極材層を備えた負極板を作る。次に、正極板と負極板とをセパレータを介して積層して極板群を作り、この極板群に非水電解質を含浸させてリチウムイオン二次電池を製造する。そして、正極材スラリー、負極材スラリー及び非水電解質の少なくとも一つに両性界面活性剤を添加する。このようにリチウムイオン二次電池を製造すれば、極板

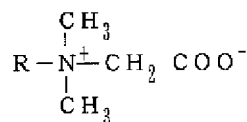
内部への電解液の濡れ性を高められるリチウムイオン二次電池を容易に製造できる。特に、正極材スラリーは、アルカリ性を示すため、正極材スラリーに両性界面活性剤を添加すると、正極材の有機溶媒中への分散性を高められる。また、正極材スラリーは導電粉末を含有するので、このように分散性が高められると、正極材層中に導電粉末の導電ネットワークが均等に形成される。そのため、正極材層中における反応が均一化し、イオンの移動が容易になる。その結果、電荷移動抵抗が低くなって、電池の高率放電特性が向上する。

【0015】

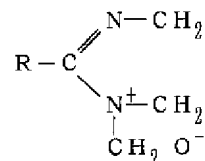
【発明の実施の形態】(試験1) 図1は試験1に用いた各リチウムイオン二次電池の端面図である。本図に示すように、このリチウムイオン二次電池は、巻回式極板群1が電池缶2内に収納された構造を有している。そして、巻回式極板群1は、正極板3と負極板4とが電解質層(セパレータ)5を介して積層するように巻回された構造を有している。本実施例では、次のようにしてリチウムイオン二次電池を製造した。最初に正極板3を製造した。まず、平均粒子径 $10\mu\text{m}$ のコバルト酸リチウム( $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ )からなる正極材と、平均粒子径 $3\mu\text{m}$ の炭素粉末からなる導電助剤と、ポリフッ化ビニリデンからなるバインダと表1に示す各量(正極材のコバルト酸リチウムに対する重量)の両性界面活性剤とをN-メチル-2-ピロリドン(NMP)からなる溶媒に分散して正極スラリーを作った。ここで、表1に示す両性界面活性剤において、レボン2000(液体)及びNSA-2000(液体)は、三洋化成株式会社製のベタイン型両性界面活性剤であり、レボン101-H(液体)及びレボン105(液体)は、三洋化成株式会社製のイソダゾリン型両性界面活性剤である。下記の化1にベタイン型両性界面活性剤の基本的な構造を示し、下記の化2にイソダゾリン型両性界面活性剤の基本的な構造を示す。

【0016】

【化1】



【化2】



次に正極スラリーを厚み $20\mu\text{m}$ のアルミニウム箔から

なる正極集電体6の両面に均一の厚みに塗布してから、乾燥してNMPを取り除き、ロールプレス機で圧延を行って正極材層7を形成して、長さ $480\text{mm}$ 、幅 $54\text{mm}$ 、厚み $174\mu\text{m}$ の正極板3を作った。

【0017】次に負極板4を製造した。まず、平均粒子径 $20\mu\text{m}$ の黒鉛の炭素材料からなる負極材と、ポリフッ化ビニリデンからなるバインダとをN-メチル-2-ピロリドン(NMP)からなる溶媒に分散して負極スラリーを作った。次に、負極スラリーを厚み $10\mu\text{m}$ の銅箔からなる負極集電体8の両面に均一の厚みに塗布してから、乾燥してNMPを取り除き、ロールプレス機で圧延を行って負極材層9を形成して、長さ $500\text{mm}$ 、幅 $56\text{mm}$ 、厚み $174\mu\text{m}$ の負極板4を作った。

【0018】次に、正極板3と負極板4とを厚み $24\mu\text{m}$ のポリエチレン微多孔膜からなる帯状のセパレータ5を介して巻回して極板群1を作った。なお、帯状のセパレータ5は一对のセパレータ部により構成されている。そして、電池缶2と隣接する巻回の径方向外側部分及び径方向内側部分にセパレータが配置されるように、一对のセパレータ部を負極板4の両面に配置して巻回した。次に、極板群1をNiめっき鉄からなる円筒形の電池缶2内に配置してから、予め負極集電体8に溶接してあるニッケルタブ端子11を電池缶2の底部2aに溶接した。次にプロピレンカーボネートとジメチルカーボネートとを体積比1:1で混合した溶媒に $\text{LiPF}_6$ からなるリチウム塩を1モル/lの濃度で溶解した有機電解液(非水電解液)を電池缶2内に $5\text{ml}$ 注入した。次に予め正極集電体6に溶接してあるアルミニウムタブ端子10を圧力スイッチを備える電池蓋12に溶接した。そして、電池蓋12を絶縁性のポリプロピレンからなるガスケット13を介して電池缶2の上部に配置してから、これがかしめて電池缶2内を密閉して直径 $18\text{mm}$ 、高さ $65\text{mm}$ 、の円筒形の各未充電リチウムイオン二次電池を作った。

【0019】次に各未充電リチウムイオン二次電池を $25^\circ\text{C}$ において、設定電圧 $4.2\text{V}$ 、制限電流 $1400\text{mA}$ で $2.5$ 時間充電した後に、 $1400\text{mA}$ で $2.5\text{V}$ まで放電した際の各電池の放電容量を求めた。また、前述の充電及び放電を繰り返して、 $500$ サイクル後の放電容量を測定し、この放電容量の初放電時の放電容量に対する割合(充放電サイクル特性)を算出した。表1はその結果を示している。なお、表1には、比較例として、添加剤を添加しないもの(無添加)及び従来用いていたオレイン酸アミドを添加したものの結果も併せて示す。

【0020】

【表1】

添 加 剤	添加量							
	0.005wt%		0.01wt%		0.2wt		0.25wt	
	放電容量 (mAh)	サイクル 特性 (%)	放電容量 (mAh)	サイクル 特性 (%)	放電容量 (mAh)	サイクル 特性 (%)	放電容量 (mAh)	サイクル 特性 (%)
レボソ2000	1480	70	1550	81	1550	82	1500	69
NSA-2000	1490	72	1530	82	1570	83	1490	68
レボソ101-H	1458	69	1560	81	1570	82	1510	69
レボソ105	1497	68	1590	79	1575	81	1505	70
オレイン酸アミド	1510	72	1515	75	1513	73	1520	76
無添加	1487	71	1487	71	1487	71	1487	71

表1より、無添加及び従来用いていたオレイン酸アミドを添加したものに比べて、両性界面活性剤を正極材層に0.01～0.2重量%含有させたりチウムイオン二次電池では、放電容量を高め、しかも充放電サイクル特性を向上できるのが分る。

【0021】(試験2)次に正極材スラリーの代りに負極材スラリーに表2に示す各量(負極材の炭素材に対する重量)の両性界面活性剤を添加し、その他は試験1に

用いた電池と同様の電池を作成し、試験1と同様の試験条件で各電池の放電容量と充放電サイクル特性とを求めた。表2はその結果を示している。なお、表2にも、比較例として、添加剤を添加しないもの(無添加)及び従来用いていたオレイン酸アミドを添加したものの結果も併せて示す。

【0022】

【表2】

添 加 剤	添加量							
	0.005wt%		0.01wt%		0.2wt		0.25wt	
	放電容量 (mAh)	サイクル 特性 (%)	放電容量 (mAh)	サイクル 特性 (%)	放電容量 (mAh)	サイクル 特性 (%)	放電容量 (mAh)	サイクル 特性 (%)
レボソ2000	1480	72	1550	85	1560	87	1500	71
NSA-2000	1490	71	1580	86	1570	85	1490	70
レボソ101-H	1458	71	1560	88	1570	86	1510	72
レボソ105	1497	72	1590	89	1575	89	1505	69
オレイン酸アミド	1521	73	1531	80	1532	81	1520	74
無添加	1487	71	1487	71	1487	71	1487	71

表2より、無添加及び従来用いていたオレイン酸アミドを添加したものに比べて、両性界面活性剤を負極材層に0.01～0.2重量%含有させたりチウムイオン二次電池では、放電容量を高め、しかも充放電サイクル特性を向上できるのが分る。

【0023】(試験3)次に正極材スラリーの代りに非水電解質に表3に示す各量(非水電解質のリチウム塩に対する重量)の両性界面活性剤を添加し、その他は試験

1に用いた電池と同様の電池を作成し、試験1と同様の試験条件で各電池の放電容量と充放電サイクル特性とを求めた。表3はその結果を示している。なお、表3にも、比較例として、添加剤を添加しないもの(無添加)及び従来用いていたオレイン酸アミドを添加したものの結果も併せて示す。

【0024】

【表3】

添 加 剤	添加量							
	0.005wt%		0.01wt%		0.2wt		0.25wt	
	放電容量 (mAh)	サイクル 特性 (%)	放電容量 (mAh)	サイクル 特性 (%)	放電容量 (mAh)	サイクル 特性 (%)	放電容量 (mAh)	サイクル 特性 (%)
レボソ2000	1480	67	1550	78	1560	77	1500	68
NSA-2000	1490	68	1530	76	1570	76	1490	67
レボソ101-H	1458	70	1560	75	1570	78	1510	69
レボソ105	1497	69	1590	77	1575	75	1505	70
オレイン酸アミド	1450	65	1461	67	1465	68	1453	66
無添加	1487	71	1487	71	1487	71	1487	71

表3より、無添加及び従来用いていたオレイン酸アミド

を添加したものに比べて、両性界面活性剤を負極材層に

0.01～0.2重量%含有させたリチウムイオン二次電池では、放電容量を高め、しかも充放電サイクル特性を向上できるのが分る。

【0025】また、表1～3より、正極材層及び負極材層に両性界面活性剤を添加すると、特に効果が高いのが分る。

【0026】なお、上記実施例では、正極材層、負極材層及び非水電解質層の各部にそれぞれ両性界面活性剤を添加したが、正極材層、負極材層及び非水電解質層の少なくとも一つに両性界面活性剤を添加すればよく、正極材層及び負極材層、または正極材層、負極材層及び非水電解質層の全てに両性界面活性剤を添加してもよいのは勿論である。

【0027】また、上記実施例では、巻回した極板群及び円筒形の電池缶を用いたが、板状の極板を単に積層して構成した極板群及び多角柱（三角柱、四角柱等）の電池缶を用いた電池においても、同様の効果を得ることができる。

【0028】なお、本実施例では、負極材として非晶質炭素材を用いたが、黒鉛を負極材として用いても構わないのは勿論である。

【0029】

【発明の効果】本発明によれば、正極材層、負極材層及び非水電解質層の少なくとも一つに両性界面活性剤を

有させるので、極板内部への電解液の濡れ性を高めることができ、リチウムイオン二次電池の高率放電特性及び寿命サイクル数を高められる。特に、正極材スラリーは、アルカリ性を示すため、正極材スラリーに両性界面活性剤を添加すると、正極材の有機溶媒中への分散性を高められる。また、正極材スラリーは導電粉末を含有するので、このように分散性が高められると、正極材層中に導電粉末の導電ネットワークが均等に形成される。そのため、正極材層中における反応が均一化し、イオンの移動が容易になる。その結果、電荷移動抵抗が低くなって、電池の高率放電特性が向上する。

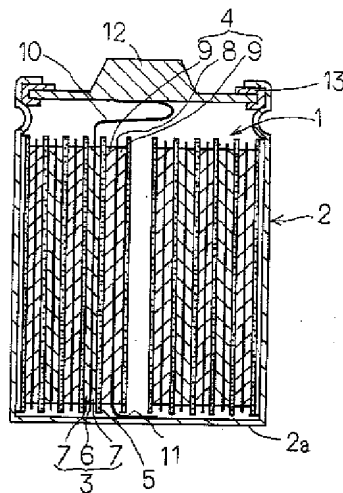
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例の方法で製造したリチウムイオン二次電池の端面図である。

【符号の説明】

- 1 巻回式極板群
- 2 電池缶
- 3 正極板
- 4 負極板
- 5 電解質層（セパレータ）
- 6 正極集電体
- 7 正極材層
- 8 負極集電体
- 9 負極材層

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 原 賢二  
東京都中央区日本橋本町2丁目8番7号  
新神戸電機株式会社内

Fターム(参考) 5H003 AA01 AA04 BA00 BA01 BA05  
BB01 BB05 BB12 BD04 BD06  
5H014 AA02 BB01 BB05 BB08 EE01  
EE08 EE10 HH01 HH08  
5H017 AA03 BB01 BB06 BB08 CC01  
HH01 HH06  
5H021 BB01 BB02 BB12 CC17 EE34  
5H029 AJ02 AJ05 AK03 AL06 AL07  
AM02 AM03 AM04 AM05 AM07  
BJ02 BJ14 CJ02 CJ03 CJ22  
DJ08 EJ11 HJ01 HJ10